



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 374 671

A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 89122819.9

(51) Int. Cl. 5: C09K 7/06

(22)

Anmeldetag: 11.12.89

(30)

Priorität: 19.12.88 DE 3842659

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
27.06.90 Patentblatt 90/26

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
GR

(71) Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf  
Aktien  
Postfach 1100 Henkelstrasse 67  
D-4000 Düsseldorf 1(DE)

Anmelder: BAROID LIMITED  
St. Magnus House Guild Street  
Aberdeen Scotland AB1 2NJ(GB)

(72)

Erfinder: Müller, Heinz  
Goldregenweg 4  
D-4019 Monheim(DE)  
Erfinder: Herold, Claus-Peter, Dr.  
Ostpreussenstrasse 26  
D-4020 Mettmann(DE)  
Erfinder: von Tapaviczka, Stephan, Dr.  
Thomas-Mann-Strasse 12  
D-4006 Erkrath 2(DE)  
Erfinder: Grimes, Douglas John  
12 Ledborough Lane  
Beaconsfield HP9 2PZ(GB)  
Erfinder: Braun, Jean-Marc  
Bernstorffstrasse 34 E  
D-3100 Celle(DE)  
Erfinder: Smith, Stuart P. T.  
Creag Ghilaf Drumoak  
Banchory Kincardineshire(GB)

(54) Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschließung  
von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen (I).

A1

(57) Die Erfindung betrifft die Verwendung ausgewählter, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und  
pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch ein- und/oder  
mehrach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen als Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen,  
die für die umweltschonende off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in  
einer geschlossenen Ölphase eine disperse wässrige Phase sowie Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-  
Additive und gewünschtenfalls weitere übliche Zusatzstoffe zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe  
enthalten, daß auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid  
und/oder Diethanolamin verzichtet wird und ein gegebenenfalls vorliegender Kalkzusatz auf den Höchstbetrag  
von etwa 2 lb/bbl Ölspülung begrenzt ist.

EP 0 374 671 A1

**Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen insbesondere zur off-shore-Erschließung von  
Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen (1)**

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis von Esterölen und darauf aufgebaute Invert-Bohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülungen mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt auch hier, daß durch die erfundungsgemäß ausgewählten Bohrölflüssigkeiten auf Esterbasis der ökotoxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

Flüssige Spülsysteme zur Niederbringung von Gesteinsbohrungen unter Aufbringen des abgelösten Bohrkleins sind bekanntlich beschränkt eingedickte fließfähige Systeme auf Wasserbasis oder auf Ölbasis. Diese zuletzt genannten Systeme auf Ölbasis finden in der Praxis zunehmende Bedeutung und hier insbesondere im Bereich der off-shore-Bohrungen oder beim Durchteufen wasserempfindlicher Schichten.

Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasensystem bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wässrige Phase ist heterogen fein-dispers in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Öl-basierte Bohrspülungen waren zunächst aufgebaut auf Dieselölfractionen mit einem Gehalt an Aromaten. Zur Entgiftung und Verminderung der damit geschaffenen ökologischen Problematik ist dann vorgeschlagen worden, weitgehend aromatenfreie Kohlenwasserstofffraktionen - heute auch als "nonpolluting oils" bezeichnet - als geschlossene Ölphase einzusetzen - siehe hierzu die zuvor zitierte Literatur. Wenn auf diese Weise auch durch den Ausschluß der aromatischen Verbindungen gewisse Fortschritte erreicht worden sind, so erscheint eine weitere Minderung der Umweltproblematik - ausgelöst durch Bohrspülflüssigkeiten der hier betroffenen Art - dringend erforderlich. Gültigkeit hat das insbesondere beim Niederbringen von off-shore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen, weil das marine Ökosystem besonders empfindlich auf das Einbringen von toxischen und schwer abbaubaren Substanzen reagiert.

Die einschlägige Technologie hat seit einiger Zeit die Bedeutung von Ölphasen auf Esterbasis zur Lösung dieser Problematik erkannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4,374,737 und 4,481,121 Öl-basierte Bohrspülflüssigkeiten, in denen nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfraktionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt. Durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffraktionen - auch wenn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

Interessanterweise schildert dann aber kein Beispiel der genannten US-Patentschriften die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art. Durchweg werden Mineralölfraktionen als geschlossene Ölphase eingesetzt.

Die der Erfindung zugrunde liegenden Untersuchungen haben gezeigt, daß der im Stand der Technik erwogene Einsatz von leicht abbaubaren Ölen pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs aus praktischen Gründen nicht in Betracht kommen kann. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

Die Lehre der US-PS 4,481,121 erwähnt in ihrem allgemeinen Beschreibungsteil als brauchbare Ölphase neben den Triglyceriden auch ein Handelsprodukt "Arizona 208" der Fa. Arizona Chemical

Company, Wayne, N.J., bei dem es sich um einen gereinigten Isooctyl-Monoalkohol-Ester hochreiner Tallölfettsäuren handelt. Ein hier erstmalig genannter Ester aus einem monofunktionellen Alkohol und monofunktionellen Carbonsäuren wird als gleichwertig mit Triglyceriden natürlichen Ursprungs und/oder aromatenfreien Kohlenwasserstofffraktionen dargestellt.

- 5       Irgendwelche nacharbeitbaren Beispiele zum Einsatz eines solchen Esters aus monofunktionellen Komponenten finden sich in der genannten US-Patentschrift nicht.

Die Lehre der nachfolgend geschilderten Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß es tatsächlich möglich ist, ölbasische Invert-Spülungen der hier betroffenen Art auf Basis von Esterölen hoher Umweltverträglichkeit herzustellen, die in ihrem Lager und Einsatzverhalten den besten bisher bekannten ölbasierten

- 10      Invert-Spülssystemen entsprechen, gleichwohl aber den zusätzlichen Vorteil der erhöhten Umweltverträglichkeit besitzen. Zwei wesentliche Erkenntnisse beherrschen dabei die erfindungsgemäße Lehre:

Für den Aufbau von mineralölfreien ölbasischen Invert-Spülungen sind die in Form natürlicher Öle anfallenden Triglyceride nicht geeignet, brauchbar sind jedoch die sich aus diesen Ölen bzw. Fetten ableitenden Ester der monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen. Die zweite wesentliche Erkenntnis ist, daß sich Esteröle der hier betroffenen Art im Einsatz tatsächlich nicht gleich verhalten wie die bisher verwendeten Mineralölfraktionen auf reiner Kohlenwasserstoffbasis. Die hier betroffenen Esteröle aus monofunktionellen Komponenten unterliegen im praktischen Einsatz einer partiellen Hydrolyse. Hierdurch werden freie Fettsäuren gebildet. Diese wiederum reagieren mit den in Bohrspülssystemen der hier betroffenen Art stets vorliegenden alkalischen Bestandteilen - z. B. mit der zum Korrosionsschutz eingesetzten Alkalireserve - zu den entsprechenden Salzen. Salze aus stark hydrophilen Basen und den in Fetten bzw. Ölen natürlichen Ursprungs häufig anzutreffenden Säuren des Bereichs von etwa C 16 bis 24 sind aber bekanntlich Verbindungen mit vergleichsweise hohen HLB-Werten, die insbesondere zur Einstellung und Stabilisierung von O/W-Emulsionen führen. Die Wasch- und Reinigungstechnik macht hiervon bekanntlich in größtem Umfange Gebrauch. Die Bildung unerwünscht großer Mengen solcher O/W-Emulgatorsysteme muß aber mit den im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung geforderten W/O-Emulsionen interferieren und damit zu Störungen führen. Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfahrung beschreibt, wie trotz dieser systemimmanenter Schwierigkeiten in der Praxis verwertbare Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen Verwendung finden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung ausgewählter, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen oder deren Abmischungen mit untergeordneten Mengen anderer, insbesondere Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe enthalten, daß auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird. Als Alkalireserve, insbesondere zum Schutz gegen Einbrüche von CO<sub>2</sub> und/oder H<sub>2</sub>S in die Bohrspülung und damit zum Schutz vor Korrosion, wird häufig der Zusatz von Kalk (Calciumhydroxid bzw. lime) vorgesehen. Die Verwendung eines solchen Kalkzusatzes als Alkalireserve ist im Rahmen der Erfindung möglich. Allerdings wird hier darauf geachtet nur vergleichsweise beschränkte Mengen dieser alkalischen Komponente einzumischen. Der Höchstbetrag für den Kalkzusatz liegt in der erfindungsgemäß bevorzugten Ausführungsform bei etwa 2 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) und damit deutlich unter den Werten, die in der Praxis üblicherweise in ölbasischen Invert-Spülungen zur Anwendung kommen.

Die Erfindung betrifft in einer weiteren Ausführungsform mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis von Esterölen eine disperse wässrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten. Die neuen Bohrspülssysteme sind dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens substantiellen Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1 - und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen gebildet ist, daß weiterhin die W/O-Emulsion schwach alkalisch konditioniert ist und bei Kalkzusatz diese Alkalireserve bevorzugt Mengen von etwa 2 lb/bbl (Kalk/ Ölspülung) nicht überschreitet. Es kann bevorzugt sein, daß der Kalkgehalt leicht unter diesem Grenzwert liegt.

Im nachfolgenden wird zunächst auf die erfindungsgemäß ausgewählten Esteröle eingegangen, die bestimmungsgemäß ausschließlich oder wenigstens als substantieller Anteil die geschlossene Ölphase der Invert-Bohrschlämme bilden.

Wie bereits angegeben liegt ein entscheidungswesentliches Kriterium in der Auswahl von Estern, die

der Klasse der Umsetzungsprodukte aus monofunktionellen Carbonsäuren mit monofunktionellen Alkoholen zuzuordnen ist. Die Erfindung sieht darüber hinaus aber vor, innerhalb dieser Klasse Carbonsäuren des vorgegebenen Bereichs von 16 bis 24 C-Atomen ausschließlich oder wenigstens überwiegend einzusetzen. Die Carbonsäuren können sich dabei von unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffketten ableiten, wobei den geradkettigen besondere Bedeutung zukommt. Monocarbonsäuren dieser Art und des hier betroffenen Bereichs von 16 bis 24 C-Atomen bzw. deren Ester sind als überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Erstarrungswerte ungeeignet. Ester der hier betroffenen Art sind allerdings selbst dann bis herunter zu Temperaturen im Bereich von 0 bis 5 °C fließfähig, wenn ein hinreichender Grad von olefinisch ungesättigten Esterbestandteilen sichergestellt ist. In der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden dementsprechend Ester der hier beschriebenen Art verwendet, die sich zu mehr als 70 Gew.-% und vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C<sub>16-24</sub> ableiten. Wichtige natürliche Ausgangsmaterialien liefern Carbonsäuregemische, die zu wenigstens 90 Gew.-% olefinisch ungesättigte Carbonsäuren des hier genannten C-Bereiches enthalten. Die ungesättigten Carbonsäuren können dabei einfach und/oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein. Beim Einsatz von Carbonsäuren bzw. Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs spielt neben einer einfachen ethylenischen Doppelbindung im Molekül insbesondere die zweifache und in untergeordnetem Maße auch noch eine dreifache ethylenische Doppelbindung je Carbonsäuremolekül eine gewisse Rolle. Einzelheiten hierzu werden im nachfolgenden noch gegeben.

Die Auswahl eines so vergleichsweise hoch ungesättigten Carbonsäureanteils in den Esterölen stellt - in Verbindung mit der erfindungsgemäßen Auswahl von Estern aus monofunktionellen Reaktanten - sicher, daß die Esteröle und letztlich damit die fertigen Invert-Emulsionen die von der Praxis geforderten rheologischen Eigenschaften insbesondere auch bei niederen Temperaturen erfüllen. Die erfindungsgemäß eingesetzten vergleichsweise stark ungesättigten Esteröle des C-Zahlbereichs von 16 bis 24 im Monocarbonsäureanteil besitzen in der bevorzugten Ausführungsform Erstarrungswerte (Fließpunkt und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C und insbesondere unterhalb - 15 °C. Trotz dieser hohen Beweglichkeit bei tiefen Temperaturen ist durch die erfindungsgemäß vorgeschriebene Molekülgröße des Esteröls sichergestellt, daß die Flammpunkte der Esteröle hinreichend hohe Werte haben. Sie liegen bei mindestens 80 °C, überschreiten jedoch im allgemeinen die Temperaturgrenze von etwa 100 °C. Bevorzugt werden Esteröle, die Flammpunkte oberhalb 160 °C besitzen, wobei ohne Schwierigkeiten auch bei tiefen Temperaturen leicht bewegliche Esteröle der geschilderten Art hergestellt werden können, deren Flammpunkte bei 185 °C oder höher liegen.

In Verbindung mit diesen durch die Molekülgröße bestimmten hohen Flammpunkten kann gleichzeitig sichergestellt werden, daß die Viskositätswerte geforderte übliche Grenzwerte erfüllen. So liegt bei bevorzugten Esterölen der geschilderten Art die Brookfield( RVT)-Viskosität im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C bei Werten nicht über 55 mPas und vorzugsweise bei Werten von höchstens 45 mPas oder darunter. Es ist möglich, Werte im Bereich von 30 und auch noch tiefer, beispielsweise im Bereich von 20 bis 25 mPas im angegebenen Temperaturbereich einzustellen.

Im Rahmen der erfindungsgemäß einzusetzenden ungesättigten Esteröle lassen sich zwei Unterklassen von besonderer Bedeutung formulieren.

Die erste dieser Unterklassen geht von ungesättigten C<sub>16-24</sub>-Monocarbonsäuren aus, die zu nicht mehr als etwa 35 Gew.-% 2-und gegebenenfalls mehrfach olefinisch ungesättigt sind. Hier ist also der Gehalt an mehrfach ungesättigten Carbonsäureresten im Esteröl vergleichsweise beschränkt. Bevorzugt ist im Rahmen dieser Unterkasse dann allerdings, daß die Carbonsäurereste zu wenigstens etwa 60 Gew.-% einfach olefinisch ungesättigt sind.

In Abweichung von der zuvor geschilderten ersten Unterkasse leitet sich die zweite für die Praxis bedeutende Unterkasse von Esterölen aus solchen C<sub>16-24</sub>-Monocarbonsäuregemischen ab, die sich zu mehr als 45 Gew.-% und dabei vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren des genannten C-Zahlbereiches ableiten.

Die wichtigsten ethylenisch einfache ungesättigten Carbonsäuren des hier betroffenen Bereichs sind die Hexadecensäure (Palmitoleinsäure, C<sub>16</sub>), die Ölsäure (C<sub>18</sub>), die ihr verwandte Rizinolsäure (C<sub>18</sub>) und die Erucasäure (C<sub>22</sub>). Die wichtigste zweifach ungesättigte Carbonsäure des hier betroffenen Bereichs ist die Linolsäure (C<sub>18</sub>) und die wichtigste dreifach ethylenisch ungesättigte Carbonsäure die Linolensäure (C<sub>18</sub>).

Als Esteröl können im erfindungsgemäß Sinne ausgewählte Individuen des Ester-Typs ungesättigte Monocarbonsäure/Monoalkohol eingesetzt werden. Ein Beispiel hierfür sind die Ester der Ölsäure, etwa von der Art des Ölsäureisobutylesters. Für die Rheologie des Systems und/oder aus Gründen der Zugänglichkeit ist es häufig wünschenswert, Säuregemische einzusetzen. Hier liegt Bedeutungsvolles für die Erfüllung der zuvor gegebenen Spezifikationen der beiden Unterklassen für bevorzugte Esteröle.

Die erste dieser beiden Unterklassen zeichnet sich wie angegeben dadurch aus, daß ihr Gehalt an 2-

und mehrfach ungesättigten Säuren beschränkt ist und etwa 35 % nicht übersteigt. Pflanzenöle natürlichen Ursprungs, die bei ihrer Verseifung bzw. Umesterung Gemische von Carbonsäuren bzw. Carbonsäureestern der hier geforderten Art liefern, sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. In Betracht kommen dabei sowohl Rübelsorten mit hohem Gehalt an Erucasäure als auch die moderneren

- 5 Rübölzüchtungen mit verringertem Gehalt an Erucasäure und dafür erhöhtem Ölsäuregehalt.
- 10 Esterölen auf Basis dieser Definition zur ersten Unterklasse kann schon deswegen besondere Bedeutung zukommen, weil hier möglicherweise auftretende Probleme aus der Oxidationsinstabilität im praktischen Betrieb gemildert sind. Im praktischen Arbeiten wird ja die Bohrspülung kontinuierlich im Kreislauf gepumpt und dabei ständig - häufig mit großer Oberfläche und bei wenigstens leicht erhöhten Temperaturen - mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht, um das hochgetragene Bohrklein beispielsweise durch Absieben auszusondern.

Aber auch Carbonsäuregemische der zuvor genannten zweiten Unterklasse haben für den Einsatz im erfindungsgemäßen Sinne beträchtliche praktische Bedeutung. Nicht zuletzt Anlaß hierfür ist ihre breite Zugänglichkeit im Rahmen natürlicher Fettstoffe pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs. Klassische Beispiele für Öle mit hohem Gehalt an Carbonsäuren des Bereichs von C<sub>16</sub>-18 bzw. C<sub>16</sub>-22 und gleichzeitig wenigstens etwa 45 % an wenigstens zweifach ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren sind das Baumwollsaatöl, das Sojaöl, das Sonnenblumenöl und das Leinöl. Auch die bei der Zellstoffgewinnung isolierten Tallölsäuren fallen in diesen Bereich. Einsatzmaterialien dieses zuletzt genannten Ursprungs zeichnen sich allerdings in der Regel durch mehr oder weniger große zusätzliche Gehalte an Harzbestandteilen aus. Ein typisches tierisches Einsatzmaterial für die Gewinnung entsprechender Carbonsäuregemische ist Fischöl, insbesondere das Heringssöll.

- 20 Wie bereits ausgeführt, können die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle ausgewählte individuell bestimmte Ester der angegebenen Definition sein. Üblicherweise werden allerdings Gemische von Estern aus entsprechenden Monocarbonsäuren und Monoalkoholen vorliegen. Dabei fallen in den Rahmen der Erfindung insbesondere solche Gemische, die einerseits der erfindungsgemäß geforderten Viskositätsbedingung, besonders auch gerade bei niederen Temperaturen entsprechen und andererseits zu wenigstens 50 bis 51 % die monofunktionellen Ester der olefinisch ein- und/oder mehrfach ungesättigten Carbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen aufweisen. Esterbestandteile und insbesondere wiederum Carbonsäureester monofunktioneller Alkohole und monofunktioneller Carbonsäuren anderer Konstitution sind als untergeordnete Mischungsbestandteile zulässig, sofern das Anforderungsprofil an die Eigenschaften des Stoffgemisches erfüllt ist. Wichtig ist das für den Einsatz von Carbonsäuregemischen natürlichen Ursprungs. In aller Regel enthalten solche natürlichen Einsatzmaterialien auch mehr oder weniger große Anteile von gesättigten Carbonsäuren und dabei häufig auch gerade Carbonsäuren des Bereichs C<sub>16</sub>-18. Gesättigte Fettsäuren dieser Art bzw. ihre Ester bereiten wegen der vergleichsweise hochliegenden Schmelzpunkte leicht rheologische Schwierigkeiten. Erfindungsgemäß kann es dementsprechend bevorzugt sein, daß in den Esterölen gesättigte Carbonsäurereste des Bereichs C<sub>16</sub>/18 nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% ausmachen.

Unbedenklicher ist dagegen das Vorliegen insbesondere gesättigter Carbonsäurereste des C-Zahlbereichs unterhalb von C<sub>16</sub>, insbesondere im Bereich von C<sub>12</sub>/14. Die hier in der Praxis der natürlichen Einsatzmaterialien häufig vorliegenden Gehalte solcher niederen voll gesättigten Fettsäuren sind in untergeordneten Mengen häufig wertvolle Mischungskomponenten im Sinne der erfindungsgemäßen Zielsetzung. Ihre Ester sind unter den praktischen Einsatzbedingungen nicht oxidationsanfällig, ihre rheologischen Eigenschaften begünstigen die erfindungsgemäße Zielsetzung, die bisher in der Praxis allein verwendeten reinen Kohlenwasserstofföle durch Esteröle bzw. Esterölfractionen zu ersetzen.

- 45 Die Alkoholreste der Ester bzw. Estergemische im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre leiten sich bevorzugt von geradkettigen und/oder verzweigkettigen gesättigten Alkoholen ab, wobei besondere Bedeutung Alkoholen mit wenigstens 4 C-Atomen und insbesondere Alkoholen des Bereichs bis etwa C<sub>10</sub> zukommt. Die Alkohole können dabei ebenfalls natürlichen Ursprungs sein und sind dann üblicherweise aus den entsprechenden Carbonsäuren bzw. ihren Estern durch hydrierende Reduktion gewonnen worden. Die Erfindung ist aber keineswegs auf Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs eingeschränkt. Sowohl auf der Seite der Monoalkohole wie auf der Seite der Monocarbonsäuren können statt der Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs anteilsweise oder vollständig entsprechende Komponenten synthetischen Ursprungs verwendet werden. Typische Beispiele für Alkohole sind die entsprechenden Oxoalkohole (verzweigte Alkohole) bzw. die nach dem Ziegler-Verfahren gewonnenen linearen Alkohole. Ebenso können insbesondere in Carbonsäuregemischen vorliegende Monocarbonsäurekomponenten aus der petrochemischen Synthese abgeleitet sein. Vorteilhaftes liegt allerdings in den Einsatzmaterialien natürlichen Ursprungs insbesondere in den nachgewiesenen niederen toxikologischen Werten, der leichten Abbaubarkeit und der leichten Zugänglichkeit. Für die letztlich gewünschte Vernichtung der gebrauchten Ölspülung auf natürlichem Wege

ist es von Bedeutung, daß sich Esteröle der hier beschriebenen Art sowohl auf aerobem wie auf anaerobem Weg abbauen lassen.

Eine wichtige Einschränkung ist allerdings mit der Verwendung dieser Esteröle in Invert-Ölschlämme der hier betroffenen Art verbunden. Hierbei handelt es sich um die eingangs bereits geschilderte Schwierigkeit, daß die Carbonsäureester prinzipiell hydrolyseanfällig sind und sich dementsprechend anders verhalten müssen als die bisher eingesetzten reinen Kohlenwasserstofföle.

Invert-Bohrspülslämme der hier betroffenen Art enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%. Dem Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% an disperser wäßriger Phase kann besondere Bedeutung zukommen. Diese Voraussetzung aus der Konstitution konventioneller Bohrspülungen gilt auch für die hier betroffenen Invert-Spülungen auf Esterbasis. Es leuchtet ein, daß im kontinuierlichen praktischen Betrieb Störungen des Gleichgewichts im Mehrphasensystem auftreten können, die durch eine partielle Esterverseifung bedingt sind.

Erschwert wird die Situation dadurch, daß Bohrspülungen der hier betroffenen Art in der Praxis stets eine Alkalireserve enthalten. Eine wichtige Bedeutung hat diese Alkalireserve als Korrosionsschutz gegen unerwartete Einbrüche saurer Gase, und zwar insbesondere  $\text{CO}_2$  und/oder  $\text{H}_2\text{S}$ . Die Korrosionsproblematik am Bohrgestänge fordert die sichere Einstellung von pH-Werten wenigstens im schwach alkalischen Bereich, beispielsweise auf pH 8,5 bis 9 und höhere Werte.

In Ölspülungen auf Basis reiner Kohlenwasserstofffraktionen als Ölphase werden in der Praxis im allgemeinen ohne Bedenken stark alkalische und dabei stark hydrophile Zusatzstoffe anorganischer oder organischer Art eingesetzt. Besondere Bedeutung kann dabei den Alkalihydroxiden und hier insbesondere Natriumhydroxid einerseits oder stark hydrophilen organischen Basen zukommen, wobei Diethanolamin und/oder Triethanolamin besonders übliche Zusatzmittel zum Abfangen von  $\text{H}_2\text{S}$ -Verunreinigungen sind. Neben und/oder anstelle der hier genannten stark hydrophilen anorganischen und organischen Basen kommt dem Kalk (lime) oder auch noch schwächer basischen Metalloxiden, insbesondere dem Zinkoxid oder vergleichbaren Zinkverbindungen als Alkalireserve beträchtliche Bedeutung zu. Gerade Kalk als billiges Alkalisierungsmittel wird in großem Umfang eingesetzt. Dabei werden unbedenklich vergleichsweise hohe Mengen verwendet, die beispielsweise bei 5 bis 10 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) oder auch bei noch höheren Werten liegen.

Der Einsatz von Esterspülungen der hier beschriebenen Art fordert bezüglicher dieser Variablen eine Abkehr von der bisherigen Praxis. Natürlich muß auch hier sichergestellt sein, daß der pH-Wert der Bohrspülung im wenigstens schwach alkalischen Bereich gehalten wird und daß eine hinreichende Menge Alkalireserve für unerwartete Einbrüche von insbesondere sauren Gasen zur Verfügung steht. Dabei wird jedoch darauf geachtet, daß durch einen solchen Alkalgehalt die Esterhydrolyse nicht in unerwünschter Weise gefördert und/oder beschleunigt wird.

So wird in der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns darauf geachtet, in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen anorganischer und/oder organischer Art mitzuverwenden. Insbesondere verzichtet die Erfindung auf die Mitverwendung von Alkalihydroxiden oder stark hydrophilen Aminen von der Art des Diethanolamins und/oder des Triethanolamins. Kalk kann wirkungsvoll als Alkalireserve mitverwendet werden. Es ist dann allerdings zweckmäßig, die maximal einzusetzende Kalkmenge mit etwa 2 lb/bbl zu beschränken, wobei es bevorzugt sein kann, mit Bohrschlammibeladungen an Kalk zu arbeiten, die leicht darunter liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 1 bis 1,8 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) liegen. Neben oder anstelle des Kalks können andere Alkalireserven bekannter Art zum Einsatz kommen. Genannt seien hier insbesondere die weniger basischen Metalloxide von der Art des Zinkoxids sowie andere vergleichbare Zinkverbindungen. Auch bei dem Einsatz solcher Emulgatoren wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Mengen einzusetzen, um eine Säurefänger wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Mengen einzusetzen, um eine unerwünschte vorzeitige Alterung der Bohrspülung - verbunden mit einem Viskositätsanstieg und damit Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften - zu verhindern. Durch die hier diskutierte Besonderheit wird das Entstehen unerwünschter Mengen an hoch wirksamen O/W-Emulgatoren verhindert oder wenigstens so eingeschränkt, daß die guten rheologischen Einsatzwerte auch bei der thermischen Alterung im Betrieb für hinreichend lange Zeit aufrechterhalten bleiben. Hier liegt gegenüber den bisher im Bereich theoretischer Überlegungen verbliebenen Empfehlungen des Standes der Technik ein entscheidender Überschuß, der die praktische Auswertung der niedrigen toxischen Eigenschaften hier betroffener Esteröle überhaupt erst möglich macht.

Die erfindungsgemäß definierten, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähigen Ester auf Basis der olefinisch ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen machen in der geschlossenen Ölphase des Bohrschlammes im allgemeinen wenigstens etwa die Hälfte der Ölphase aus. Bevorzugt sind allerdings solche Ölphasen, die Ester bzw. Estergemische der erfindungsgemäßen Art zum

stark überwiegenden Anteil enthalten und in einer ganz besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung praktisch aus solchen Esterölen bestehen. Als Mischungskomponenten für die Abmischung mit den erfindungsgemäß definierten Esterölen eignen sich insbesondere ausgewählte andere Esterölfaktionen, die in der parallelen Schutzrechtsanmeldung ... (D 8524 "Ausgewählte Esteröle in Bohrspülungen 11") beschrieben sind. Die Erfindung umfaßt Abmischungen auch mit solchen ausgewählten anderen Esterölen.

- 5 schrieben sind. Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup>, bevorzugt von etwa 10 bis 25 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei 10 eingesetzten Meßmethoden sowie für die im Übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen 15 eingesetzten Invert-Bohrölspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids 20 Technology" der einen Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC., dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist. Zusammenfassend kann hier zum Zwecke der Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung 15 das folgende gesagt werden:

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten 20 US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonders geeigneter Emulgatortyp ist das von der Anmelderin BAROID DRILLING FLUIDS, INC. unter dem Handelsnamen "EZ-MUL" vertriebene Produkt.

Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hochkonzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Esterölpahse - Verwendung finden.

25 Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere organophiler Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 15 bis 20 lb/bbl oder im Bereich von etwa 5 bis 7 Gew.-% - bezogen auf die Esterölpahse.

30 In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger organophiler Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 lb/bbl oder im Bereich von etwa 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Esterölpahse, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt, dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der 35 Bohrung angepaßt werden. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen.

Die disperse wässrige Phase wird in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art mit löslichen Salzen beladen. Überwiegend kommt hier Calciumchlorid und/oder Kaliumchlorid zum Einsatz, wobei die Sättigung der wässrigen Phase bei Raumtemperatur mit dem löslichen Salz bevorzugt ist.

40 Die zuvor erwähnten Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme dienen gegebenenfalls auch dazu, die Ölbenetzbareit der anorganischen Beschwerungsmaterialien zu verbessern. Neben den bereits genannten Aminoamiden sind als weitere Beispiele Alkylbenzolsulfonate sowie Imidazolinverbindungen zu nennen. Zusätzliche Angaben zum einschlägigen Stand der Technik finden sich in den folgenden Literaturstellen:

45 GB 2 158 437, EP 229 912 und DE 32 47 123.  
Die erfindungsgemäß auf der Mitverwendung von Esterölen der geschilderten Art aufgebauten Bohrspülflüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich zu den bereits geschilderten Vorteilen auch durch eine deutlich verbesserte Schmierfähigkeit aus. Wichtig ist das insbesondere dann, wenn bei Bohrungen beispielsweise in größeren Tiefen der Gang des Bohrgestänges und damit auch das Bohrloch Abweichungen von der 50 Senkrechten aufweisen. Das rotierende Bohrgestänge kommt hier leicht mit der Bohrlochwand in Kontakt und gräbt sich im Betrieb in diese ein. Esteröle der erfindungsgemäß als Ölphase eingesetzten Art besitzen eine deutlich bessere Schmierwirkung als die bisher verwendeten Mineralöle. Hier liegt ein weiterer wichtiger Vorteil für das erfindungsgemäße Handeln.

Beispiel 1

- Es wird eine Invert-Bohrspülung auf Basis eines undestillierten Isobutyl-Rübölesters als geschlossene Ölphase hergestellt. Dieser Rübölester basiert auf einer Mischung überwiegend ungesättigter geradkettiger Carbonsäuren, die etwa der folgenden Verteilung entsprechen: 60 % Ölsäure, 20 % Linolsäure, 9 bis 10 % Linolensäure, olefinisch ungesättigte C<sub>20/22</sub>-Monocarbonsäuren etwa 4 %, zum Rest gesättigte Monocarbon-säuren überwiegend des Bereichs C<sub>16/18</sub>.
- Der eingesetzte Rübölester besitzt weiterhin die folgenden Kenndaten: Dichte (20 °C) 0,872 g/cm<sup>3</sup>; Fließpunkt unterhalb - 15 °C; Flammpunkt (DIN 51584) oberhalb 180 °C; Säurezahl (DGF-C-V 2) 1,2; Viskosität bei 0 °C 32 mPas, Viskosität bei 5 °C 24 mPas; kein Gehalt an Aromaten.
- Eine Invert-Bohrspülung wird in konventioneller Weise unter Benutzung der folgenden Mischungsbestandteile hergestellt:
- 230 ml Rübölfettsäureester
  - 26 ml Wasser
  - 15 6 g organophiler Bentonit (GELTONE der Firma BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
  - 0,2 g Kalk
  - 6 g W/O-Emulgator ("EZ-MUL" der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
  - 340 g Baryt
  - 9,2 g CaCl<sub>2</sub> x 2 H<sub>2</sub>O
  - 20 20 g organophiler Lignit ("DURATONE" der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)
- Zunächst wird durch Viskositätsmessung bei 50 °C am ungealterten Material die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. bestimmt.
- Anschließend wird die Invert-Bohrspülung 16 h bei 125 °C im Autoklaven im sogenannten "Roller-Oven" gealtert, um den Temperatureinfluß auf die Emulsionsstabilität zu überprüfen. Danach werden erneut die Viskositätswerte bei 50 °C bestimmt.
- Es werden die folgenden Werte erhalten:

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	35	62
Fließgrenze (YP)	21	24
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	12	12
10 min.	14	15

40

Vergleichsbeispiel 1

- Es wird erneut Invert-Bohrspülung gemäß den Angaben des Beispiels 1 zusammengestellt. Jetzt wird jedoch die Kalkmenge auf den Wert von 4 g angehoben und damit drastisch über den Grenzwert von etwa 2 lb/bbl erhöht.
- Auch hier werden am ungealterten und am gealterten Material die Viskositätswerte und die Gelstärke bestimmt. Es ergeben sich die folgenden Zahlenwerte:

50

55

	ungealtertes Material	gealtertes Material
5 Plastische Viskosität (PV) Fließgrenze (YP)	41 22	nicht bestimmbar nicht bestimmbar
10 Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec. 10 min.	11 17	74 72

10

15 Beispiel 2

Es wird erneut eine Invert-Bohrspülung mit geschlossener Ölphase hergestellt. Als Ölphase wird destillierter Ölsaure-Isobutylester eingesetzt, der die folgenden Kenndaten aufweist: Dichte (20 °C) 0,86 g/cm<sup>3</sup>; Viskosität (20 °C) 8 bis 10 mPas; Fließpunkt unterhalb - 25 °C; Flammpunkt (DIN 51584) oberhalb 185 °C; Säurezahl (DGF-C-V 2) unterhalb 1; kein Aromatengehalt.

20 Es wird eine Bohrspülung der folgenden Zusammensetzung formuliert:

210 ml Isobutyletat

6 g Emulgator auf Fettsäurebasis (INVERMUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

6 g organophiler Bentonit (GELTONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

13 g organophiler Lignit (DURATONE der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

25 1 g Kalk

3 g W/O-Emulgator (EZ-MUL der Fa. BAROID DRILLING FLUIDS, INC.)

270 g Baryt

58,2 g gesättigte wässriger CaCl<sub>2</sub>-Lösung

50 Am ungealterten und am gealterten (16 h bei 125 °C im Roller-Oven) Material werden wie in Beispiel 1 die Plastische Viskosität, die Fließgrenze sowie die Gelstärke nach 10 sec. und 10 min. bestimmt. Die dabei gemessenen Werte sind nachfolgend zusammengestellt. In der hier eingesetzten Rezeptur entsprechend etwa 1,2 g Kalk dem Grenzwert von 2 lb/bbl.

	ungealtertes Material	gealtertes Material
35 Plastische Viskosität (PV) Fließgrenze (YP)	46 35	41 32
40 Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec. 10 min.	17 21	18 29

45

Vergleichsbeispiel 2

55 Mit der Rezeptur des Beispiels 2 wird erneut eine Invert-Bohrölemulsion hergestellt. Jetzt wird jedoch der Kalkzusatz auf 2 g erhöht und damit deutlich der Grenzwert von 2 lb/bbl überschritten. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Werte für die Plastische Viskosität, die Fließgrenze sowie die Gelstärke sind nachstehend zusammengefaßt:

55

	ungealtertes Material	gealtertes Material
Plastische Viskosität (PV)	53	46
Fließgrenze (YP)	61	45
Gelstärke (lb/100 ft <sup>2</sup> )		
10 sec.	33	24
10 min.	40	29

## **Ansprüche**

1. Verwendung ausgewählter, im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähiger Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch ein-und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen oder deren Abmischungen mit untergeordneten Mengen anderer, insbesonderer gesättigter Monocarbonsäuren als Ölphase oder wenigstens substantieller Anteil der Ölphase von Invert-Bohrspülslämmen, die für die umweltschonende off-shore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wässrige Phase sowie Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive und gewünschterfalls weitere übliche Zusatzstoffe zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe enthalten, daß auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird und ein gegebenenfalls vorliegender Kalkzusatz auf den Höchstbetrag von etwa 2 lb/bbl Ölspülung begrenzt ist.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ester verwendet werden, die sich zu mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von  $C_{16-24}$  ableiten.

3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und dabei Flammpunkte oberhalb 100 °C, vorzugsweise oberhalb 160 °C aufweisen.

4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität von nicht mehr als 55 mPas, vorzugsweise von nicht mehr als 45 mPas aufweisen.

5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester vorliegenden ungesättigten  $C_{16-24}$ -Monocarbonsäurereste sich zu nicht mehr als 35 Gew.-% von 2- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten und dabei bevorzugt zu wenigstens etwa 60 Gew.-% 1-fach olefinisch ungesättigt sind.

6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sich die im Estergemisch vorliegenden  $C_{16-24}$ -Monocarbonsäuren zu mehr als 45 Gew.-% vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten.

7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß im Estergemisch vorliegende gesättigte Carbonsäuren im Bereich  $C_{16-18}$  nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% ausmachen, bevorzugt aber im Bereich niedrigerer C-Zahlen liegen.

8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die im Ester bzw. Estergemisch vorliegenden Carbonsäuren wenigstens überwiegend geradkettig und dabei bevorzugt pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs sind und sich insbesondere von Triglyceriden pflanzlichen Ursprungs und/oder Fischölen bzw. -fetten ableiten.

9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im Invert-Bohrspülslamm zusammen mit der geschlossenen Ölphase auf Esterbasis die fein-disperse wässrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

10. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Alkoholreste der eingesetzten Ester von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen mit vorzugsweise 4 bis 10 C-Atomen ableiten.

11. Mineralölfreie Invert-Bohrspülungen, die für die offshore-Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase auf Basis Esteröle eine disperse wässrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Verdickern, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschten Phasen zusammen mit einer Alkalireserve mit der Maßgabe enthalten, daß auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird und ein gegebenenfalls vorliegender Kalkzusatz auf den Höchstbetrag von etwa 2 lb/bbl Ölspülung begrenzt ist.

- tenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase zum wenigstens substantiellen Anteil aus Estern monofunktioneller Alkohole mit 2 bis 12 C-Atomen und olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen gebildet ist, daß weiterhin die W/O-Emulsion schwach alkalisch konditioniert ist und bei Kalkzusatz diese Alkalireserve Mengen von etwa 2
- 5 lb/bbl (Kalk/Ölspülung) nicht überschreitet, bevorzugt jedoch leicht darunter liegt.
12. Invert-Bohrspülung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen wie Alkalihydroxide oder stark hydrophile Amine wie Diethanolamin vorliegen, gegebenenfalls aber neben oder anstelle von Kalk beschränkte Mengen an Metalloxiden von der Art des Zinkoxids als Alkalireserve vorliegen.
- 10 13. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft<sup>2</sup> - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweisen.
14. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der ungesättigten Monocarbonsäuren wenigstens etwa den überwiegenden Anteil der geschlossenen Ölphase der Invert-Bohrspülung ausmachen.
15. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt etwa 10 bis 25 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der Art CaCl<sub>2</sub> und/oder KCl gelöst enthält.
16. Bohrspülungen nach Ansprüchen 11 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des
- 20 Invertschlamm im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.

25

30

35

40

45

50

55



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)						
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrieft Anspruch							
Y	US-A-4 631 136 (R.W. JONES) * Spalte 3, Zeilen 32-47; Spalte 4, Zeilen 8-46; Spalte 5, Zeilen 1-8; Tabelle III *	1, 2, 8, 11	C 09 K 7/06						
D, Y	US-A-4 374 737 (D.E. LARSON) * Spalte 1, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 32 *	1, 2, 8, 11							
A	EP-A-0 009 746 (BAYER) * Seite 2, Zeilen 21-27; Seite 4, Zeilen 6-28 *	1							
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)						
			C 09 K 7						
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>29-03-1990</td> <td>BOULON A.F.J.</td> </tr> </table> <p><b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b></p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet      Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie      A : technologischer Hintergrund      O : nichtschriftliche Offenbarung      P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze      E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist      D : In der Anmeldung angeführtes Dokument      L : aus andern Gründen angeführtes Dokument      &amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>				Recherchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	29-03-1990	BOULON A.F.J.
Recherchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	29-03-1990	BOULON A.F.J.							